

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-204124

(P 2 0 0 0 - 2 0 4 1 2 4 A)

(43) 公開日 平成12年7月25日(2000.7.25)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C08F220/00		C08F220/00	
8/32		8/32	
22/38		22/38	
C08K 3/00		C08K 3/00	
C08L 33/00		C08L 33/00	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全18頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-323289	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成11年11月12日(1999.11.12)	(72) 発明者	上山 憲一 大阪市此花区西九条1-29-7
(31) 優先権主張番号	特願平10-322502	(72) 発明者	藤井 義一 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
(32) 優先日	平成10年11月12日(1998.11.12)	(72) 発明者	西林 秀幸 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100067828 弁理士 小谷 悦司 (外1名)
特許法第30条第1項適用申請有り			

(54) 【発明の名称】 有機重合体およびその製造方法並びに該有機重合体と無機化合物との複合体および該複合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 無機化合物と有機重合体とが強固に保持一体化された複合体およびその製造方法の提供、並びに、このような複合体を容易に形成することのできる新規な有機重合体およびその製造方法の提供。

【解決手段】 カルボキシル系ユニットとアミド系ユニットとが隣接しているユニットが、重合体の構成ユニットの大部分を占めている特殊な有機重合体である。この有機重合体と無機化合物との複合体は、有機重合体と無機化合物または無機化合物を生成し得る化合物とを溶液状態とし、次いで、無機化合物を析出させることによって、有機重合体と無機化合物とが複合化された複合体を析出させる方法によって得ることができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(I)で示されるカルボキシル系ユニット(I)と、下記式(II)で示されるアミド系ユニット(II)とを含む重合体であり、カルボキシル系ユニット(I)とアミド系ユニット(II)とが、両者の合計で、重合体を構成する全ユニット中40モル%以上を占めると共に、カルボキシル系ユニット(I)とアミド系ユニット(II)は、(I):(II)が0.6:1.0~1.0:0.6の

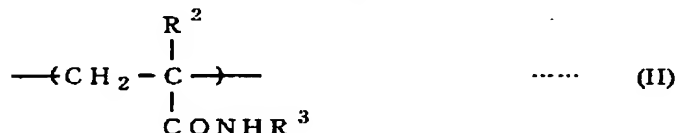


Xは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、Zn、Cd、アンモニウム基、有機アミン基

R¹は水素またはCH₃を、それぞれ示す。

【化2】

20

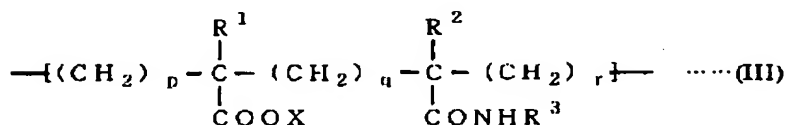


R²は水素またはCH₃

R³は水素、炭素数1~18のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基

を、それぞれ示す。

【化3】



pは0または1、qは0、1または2、rは0または1であり、p+q+rは2である。

X、R¹、R²、R³は前記と同じ意味である。

【請求項2】 下記式(IV)で示されるユニット(IV)を含む重合体であり、このユニット(IV)が重合体を構成する全ユニット中28モル%以上を占めていることを特徴

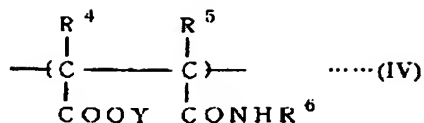
比率(モル)で存在しており、

さらに、カルボキシル系ユニット(I)とアミド系ユニット(II)のうち重合体中での存在量が少ない方のユニットの存在量を100モル%としたとき、その70モル%以上が、カルボキシル系ユニット(I)とアミド系ユニット(II)が隣接して直接結合した下記式(III)で表されるユニットを形成していることを特徴とする有機重合体。

【化1】

40 とする有機重合体。

【化4】



Yは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、Zn、

Cd、アンモニウム基、有機アミン基

R⁴は水素またはCH₃

R⁵は水素またはCH₃

R⁶は炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基またはアラ
キル基

を、それぞれ示す。

【請求項3】 上記請求項1に記載の有機重合体を製造する方法であって、重合体を構成する全ユニット中の40モル%以上が上記カルボキシル系ユニット（ただしXは水素）であるカルボキシル基含有重合体を製造した後、脱水剤で処理することにより、隣接した2つのカルボキシル系ユニット内のカルボキシル基を酸無水物基とし、さらに、該酸無水物基にアミド化剤を反応させることを特徴とする有機重合体の製造方法。

【請求項4】 上記請求項2に記載の有機重合体を製造する方法であって、重合体を構成する全ユニット中の28モル%以上が無水マレイン酸ユニットである酸無水物基含有重合体を製造した後、該酸無水物基にアミド化剤を反応させることを特徴とする有機重合体の製造方法。

【請求項5】 請求項1または2に記載の有機重合体と、無機化合物とが複合化されているものであることを特徴とする有機重合体と無機化合物との複合体。

【請求項6】 請求項1または2に記載の有機重合体と、無機化合物または無機化合物を生成し得る化合物とを溶液状態とし、次いで、無機化合物を析出させることによって、有機重合体と無機化合物とが複合化された複合体を析出させることを特徴とする有機重合体と無機化合物との複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カルボキシル基（またはその塩）が結合した炭素原子とアミド基が結合した炭素原子とが、直接またはメチレン基もしくはエチレン基を介して結合して形成されたユニットを特定量以上有する新規な有機重合体とその製造方法、並びにこの有機重合体と無機化合物との複合体およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 カルボキシル基とアミド基の両官能基を有する重合体としては、（メタ）アクリル酸とアクリルアミド類の共重合体が知られている。しかし、従来はこれらの重合体をラジカル重合により合成するため生成する重合体はランダム重合体となり、カルボキシル基とア

ミド基が規則正しく交互に並んだ重合体、あるいはカルボキシル基とアミド基を有する各ユニットが隣接して形成されたユニットが重合体中の大部分を占める重合体を得ることはできなかった。

【0003】 一方、無機物とカルボキシル基含有重合体との複合体としては、貝殻、真珠が知られている。これは、炭酸カルシウムの結晶層と蛋白質とが何層にもわたって強固に保持一体化された複合体であるが、人工的に作成することは難しい。例えば、ポリアクリル酸は、無機化合物に吸着し複合体を形成し得ることは知られているが、吸着力は弱く、水洗等によって容易に外れてしまう。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明では、無機化合物と有機重合体とが強固に保持一体化された複合体およびその製造方法の提供を最終的な課題とし、このような複合体を容易に形成することのできる新規な有機重合体とその製造方法の提供をも同時に課題として掲げた。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決した本発明の有機重合体は、下記式(I)で示されるカルボキシル系ユニット(I)と、下記式(II)で示されるアミド系ユニット(II)とを含む重合体であり、カルボキシル系ユニット(I)とアミド系ユニット(II)とが、両者の合計で、重合体を構成する全ユニット中40モル%以上を占めると共に、カルボキシル系ユニット(I)とアミド系ユニット(II)は、(I):(II)が0.6:1.0～1.0:0.6の比率(モル)で存在しており、さらに、カルボキシル系ユニット(I)とアミド系ユニット(II)のうち重合体中での存在量が少ない方のユニットの存在量を100モル%としたとき、その70モル%以上が、カルボキシル系ユニット(I)とアミド系ユニット(II)が隣接して直接結合した下記式(III)で表されるユニットを形成しているところに要旨を有する。

【0006】

【化5】

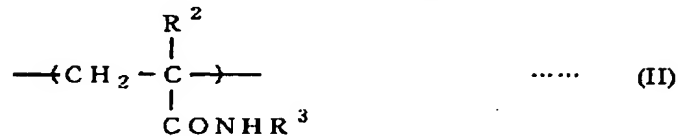


Xは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、Zn、Cd、アンモニウム基、有機アミン基

R¹は水素またはCH₃を、それぞれ示す。

【0007】

【化6】



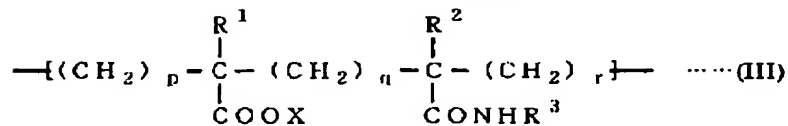
R²は水素またはCH₃

R³は水素、炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基

を、それぞれ示す。

【0008】

【化7】



pは0または1、qは0、1または2、rは0または1であり、p+q+rは2である。

X、R¹、R²、R³は前記と同じ意味である。

【0009】この有機重合体は、カルボキシル基またはその塩と結合している炭素原子とアミド基と結合している炭素原子とが直接またはメチレン基もしくはエチレン基を介して結合したユニット(III)を特定量以上有しているため、無機化合物と強固に接合することができる。

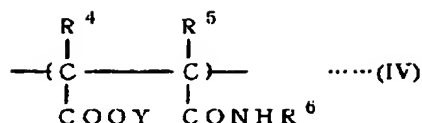
【0010】上記重合体の好ましい製法は、重合体を構成する全ユニット中の40モル%以上が上記カルボキシル系ユニット(I)(ただしXは水素)であるカルボキシル基含有重合体を製造した後、脱水剤で処理することにより、隣接した2つのカルボキシル系ユニット内のカルボキシル基を酸無水物基とし、さらに、該酸無水物基にアミド化剤を反応させて酸無水物基の開環付加反応を

行う方法である。

【0011】また、本発明には、下記(IV)で示されるユニット(IV)を含む重合体であり、このユニット(IV)が重合体を構成する全ユニット中28モル%以上を占めている有機重合体も含まれる。この重合体は、カルボキシル基またはその塩と結合している炭素原子と、アミド基と結合している炭素原子とが直接結合しているユニット(IV)を特定量有しており、無機化合物と強固に接合した複合体を得ることができる。

【0012】

【化8】



Yは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、Zn、

Cd、アンモニウム基、有機アミン基

R⁴は水素またはCH₃

R⁵は水素またはCH₃

R⁶は炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基またはアラ

キル基

を、それぞれ示す。

【0013】上記有機重合体を製造する場合は、重合体を構成する全ユニット中の28モル%以上が無水マレイン酸ユニットである酸無水物基含有重合体を製造した後、該酸無水物基にアミド化剤を反応させて、酸無水物基の開環付加反応によりモノアミド化を行う方法を採用することが好ましい。

【0014】本発明の有機重合体と、無機化合物とが強固に一体化されているものである有機重合体と無機化合物との複合体も本発明に含まれる。本発明の最終的な課題はこのような複合体を得ることにあるからである。上記有機重合体がカルボキシル系ユニットとアミド系ユニットが隣接したユニット(III)または(IV)を有していることから、無機化合物を強固に保持することができ、人工の有機-無機複合体を提供することができた。

【0015】この複合体は、上記有機重合体と、無機化合物または無機化合物を生成し得る化合物とを溶液状態とし、次いで、無機化合物を析出させることによって、有機重合体と無機化合物とが複合化された複合体を析出させる方法の採用で、容易に製造することができる。得られた複合体は、無機化合物と重合体が強固に結合している。特に無機化合物が特定の安定な結晶系となって結合しているので、水洗等の処理を行っても無機化合物から重合体が脱離することはない。なお、本発明の複合体は、重合体と無機化合物とを混合するだけでも製造することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の有機重合体は人工の有機-無機複合体を製造するために適用することが好ましく、複合体が強固な結合力を発揮するには、カルボキシル基（またはその塩）が結合した炭素原子とアミド基が結合した炭素原子とが重合体主鎖を構成する炭素原子として存在し、しかも、これらの炭素原子同士が、直接またはメチレン基もしくはエチレン基を介して結合している部分が、有機重合体中に一定量以上存在していなければならない。

【0017】このような有機重合体としては、重合体を

構成するユニットとして、カルボキシル基（またはその塩）が結合した炭素原子とアミド基が結合した炭素原子とが直接またはメチレン基もしくはエチレン基を介して結合しているユニット（前記式(III)で示されるユニット；以下「ユニット(III)」という。）が含まれている有機重合体（以下「有機重合体1」という。）か、カルボキシル基（またはその塩）が結合した炭素原子とアミド基が結合した炭素原子とが直接結合しているユニット（前記式(IV)で示されるユニット；以下「ユニット(I V)」という。）が含まれている有機重合体（以下「有機重合体2」という。）がある。なお、有機重合体1および2は、説明の便宜上、区別しているが、ユニット(III)とユニット(IV)の両方を含む有機重合体も、本発明の有機-無機複合体を形成するために好ましく使うことができる。

【0018】有機重合体1とは、次の4つの必須要件を満たすものである。

【0019】①下記式(I)で示されるカルボキシル系ユニット(I)と、下記式(II)で示されるアミド系ユニット(II)とを含む重合体であること、

②重合体を構成する全ユニット中、カルボキシル系ユニット(I)とアミド系ユニット(II)とが、両者の合計で40モル%以上を占めていること、

③カルボキシル系ユニット(I)とアミド系ユニット(II)は、(I):(II)が、0.6:1.0～1.0:0.6の割合で存在していること、

④カルボキシル系ユニット(I)とアミド系ユニット(II)のうち重合体中での存在量が少ない方のユニットの存在量を100モル%としたとき、その70モル%以上が、カルボキシル系ユニット(I)とアミド系ユニット(II)とが直接またはメチレン基もしくはエチレン基を介して結合して、下記式(III)で表されるユニット(III)を形成していること、

である。

【0020】

【化9】

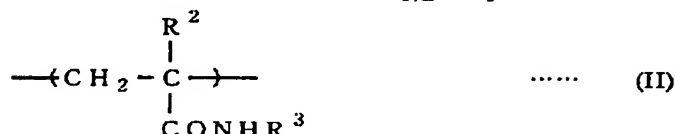


Xは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、Zn、Cd、アンモニウム基、有機アミン基

R¹は水素またはCH₃を、それぞれ示す。

【0021】

【化10】

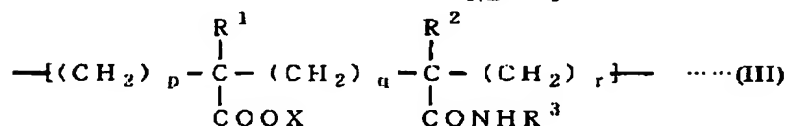


R²は水素またはCH₃

R³は水素、炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を、それぞれ示す。

【0022】

【化11】



pは0または1、qは0、1または2、rは0または1であり、p+q+rは2である。

X、R¹、R²、R³は前記と同じ意味である。

【0023】カルボキシル系ユニット(I)とアミド系ユニット(II)との合計が、重合体中40モル%(上記要件②)より少ないと、両者が隣接したユニット(III)が形成する割合が減少するので、無機化合物との強固な複合化が望めない。カルボキシル系ユニット(I)とアミド系ユニット(II)との合計は、重合体中、80モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であるとより好ましい。

【0024】カルボキシル系ユニット(I)とアミド系ユニット(II)は、(I):(II)が、0.6:1.0～1.0:0.6の割合で存在していることが必要である(上記要件③)。ユニット(III)を効率よく形成して無機化合物との吸着を強固にするためには、重合体中の両ユニットの存在量が同等レベルであることが好ましいためである。(I):(II)は、0.7:1.0～1.0:0.7が好ましく、0.8:1.0～1.0:0.8がより好ましい。

【0025】さらに、カルボキシル系ユニット(I)とアミド系ユニット(II)のうち重合体中での存在量が少ない方のユニットの存在量を100モル%としたとき、そ

の70モル%以上が、カルボキシル系ユニット(I)とアミド系ユニット(II)が直接またはメチレン基もしくはエチレン基を介して結合したユニット(III)を形成していなければならない。例えば、重合体を構成するすべてのユニット100モル%のうち、カルボキシル系ユニット(I)が40モル%を占め、アミド系ユニット(II)が30モル%を占めている場合(後の30%は、その他のモノマーに由来するユニットまたはユニット(IV)である)、存在量が少ないアミド系ユニット(II)の存在量を基準として、このうちの70モル%以上(すなわち、全構成ユニット中では、21モル%以上)が、カルボキシル系ユニット(I)と隣り合って存在してユニット(III)を形成していなければならないということである。

【0026】なお、ユニット(III)中、pが0、qが1のとき、rは1であり、pが0、qが2のときはrは0であり、pが1、qが0のときは、rが1である。すなわち、例えば(メタ)アクリル酸の様なカルボキシル基含有モノマーを重合してからユニット(III)を形成する際に、重合時に、いわゆる頭頭(尾尾)結合をするケースと、頭尾結合をするケース両方あり得ることを考

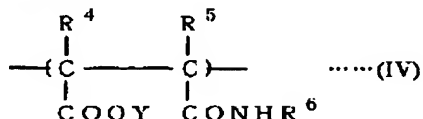
11

慮したものであり、qが0または2の場合が頭頭（尾尾）結合をした場合となる。

【0027】有機重合体1において、上記ユニット(II)の量は、カルボキシル系ユニット(I)とアミド系ユニット(II)のうち少ない方のユニットの存在量を100モル%としたときに70モル%以上必要である（上記要件④）。これより少ないと、要件①～③を満足しても、カルボキシル基とアミド基が交互に存在していないこととなつて、無機化合物との強固な複合化が望めない。80モル%以上がユニット(III)を形成していることがより好ましく、85モル%以上であるとさらに好ましい。

【0028】また、無機化合物と強固に複合化させることを考慮すれば、重合体を構成する全てのユニット（100モル%）に対する量として、90モル%以上がユニット(III)であることが好ましい。ユニット(III)が100モル%、つまり重合体がユニット(III)のみで構成されていると、最も好ましい実施態様である。なお、後述する好適な製法を採用すれば、重合体中のユニット(II)の割合を高めることができる。

【0029】上記有機重合体1は、従来知られている（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリルアミドとのランダム共重合体とは異なる規則性を有するものである。すなわち、側鎖にカルボキシル基またはその塩とアミド基とが交互に存在しているユニット(III)が、重合体の構成ユニット中の大部分を占めているためである。



Yは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、Zn、Cd、アンモニウム基、有機アミン基

R⁴は水素またはCH₃

R⁵は水素またはCH₃

R⁶は炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基またはアラールキル基

を、それぞれ示す。

【0034】有機重合体1は、カルボキシル基含有モノマーから合成され、2つの隣接するカルボキシル基によってユニット(III)が形成されることから、ユニット(III)内にメチレン基もしくはエチレン基が存在することがあり得るが、有機重合体2は、専ら無水マレイン酸のような酸無水物基を有するモノマーから合成されるため、1つの酸無水物基のみで形成されるユニット(IV)においては、カルボキシル基と結合した炭素原子と、アミド基と結合した炭素原子がポリマー主鎖中で必ず直接結合した形態となる。

【0035】従って、有機重合体2を合成する際の酸無水物基を有するモノマーさえ用いれば、確実にこのユニット(IV)を形成することができる。有機重合体1を合

12

【0030】このユニット(III)では、カルボキシル基の-C=Oの酸素原子とアミド基中の水素原子が分子内水素結合を形成する。この水素結合の存在によって、カルボキシル基の酸強度が強くなり、無機化合物と強固に結合すると考えられる。なお、水素結合を促進させ、酸強度を高める点からアミド基部分の置換基R³は、アルキル基か、アルケニル基かアラールキル基であることが好ましい。

【0031】また、本発明の有機重合体1は、重合体中の一部にユニット(III)が固まって存在して、他の部分では全く存在していないといった不規則な存在形態を採るのではなく、後述する製造方法の採用によって、ユニット(III)がポリマー分子鎖の中で、比較的規則正しく等間隔に、かつ均一に分布しているので、この点からも、無機化合物が重合体に結合する際に特定の結晶系を優先して生成させることができると考えられる。

【0032】本発明の有機重合体2は、下記式で表されるユニット(IV)を有する重合体である。有機重合体2の必須ユニットであるユニット(IV)は、有機重合体1のユニット(III)とは異なり、カルボキシル基と結合した炭素原子と、アミド基と結合した炭素原子とが、必ず直接結合している。

【0033】

【化12】

成する際に、カルボキシル基含有モノマーを他のカルボキシル基非含有モノマーと共重合した場合は、（メタ）アクリル酸ユニット同士が隣接していない限りユニット(III)は形成されないが、酸無水物基含有モノマーを用いて有機重合体2を合成すれば、他のモノマーと共重合した場合であっても、酸無水物基含有モノマー由来のユニットをこのユニットのみでユニット(IV)に誘導することができるからである。

【0036】ユニット(IV)は、重合体を構成する全ユニット中、28モル%以上を占めている必要がある。これより少ないと、無機化合物との強固な複合化が望めない。より好ましくは35モル%以上、さらに好ましくは45モル%以上を占めていることが好ましい。最も好ま

しいのは重合体を構成するユニットの全て(100モル%)がユニット(IV)である実施態様である。上記有機重合体2においても、有機重合体1と同様に、カルボキシル基中の酸素原子とアミド基中の水素原子が分子内水素結合を形成し、前記したように、無機化合物と強固に結合する。なお、水素結合を促進させ、酸強度を高める点からアミド基部分の置換基R'はアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基が好ましい。

【0037】有機重合体1および2の重合度は、10以上であることが好ましい。50以上がより好ましく、100以上がさらに好ましい。重合度が高い方が無機化合物との複合体を形成する際に強固に結合するためである。

【0038】次に本発明の有機重合体1および2の代表的な製造方法について説明する。

【0039】有機重合体1の場合は、カルボキシル基含有モノマー、例えば、(メタ)アクリル酸を用いて、重合体を構成する全ユニット中の40モル%以上が(メタ)アクリル酸ユニットであるカルボキシル基含有重合体を定法で製造する。次いで、得られたカルボキシル基含有重合体を脱水剤(P, N, Cl, 等)によって処理し、隣接する(メチレン基もしくはエチレン基が介されていても良い)2個のカルボキシル基を酸無水物化して、酸無水物基が導入された重合体とする。そしてこの酸無水物基を、アンモニアや、n-ブチルアミンやt-ブチルアミン等のアルキルアミンといったアミド化剤を用いて、公知の条件で開環付加させればモノアミド化が起こり、カルボキシル基部分とアミド基部分が直接またはメチレン基もしくはエチレン基を介して結合したユニット(III)を有する本発明の有機重合体1を得ることができる。なるべく多くの酸無水物基をカルボキシル基とアミド基にすることがユニット(III)の比率を上げるために好ましいので、アミド化剤を酸無水物基に対して当量以上反応させるとよい。

【0040】ユニット(III)の比率を上げるためには、カルボキシル基含有重合体のカルボキシル基がなるべく多く酸無水物基となることも好ましいので、脱水剤による処理条件を適宜選択することが推奨される。脱水剤としては、環状窒化塩化リン三量体(P₃N₃Cl₆)、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、酸化リン(P₂O₅)、無水酢酸、トリフルオロ酢酸無水物、塩化チオニル、ホスゲン、ジフェニルホスホロクロリデート等の塩化ホスホリル等が挙げられる。脱水反応を促進するため、ピリジン、トリエチルアミン等のアミン類を添加しても良い。脱水反応は室温で十分に進行するが、例えば無水酢酸を用いる場合には、還流温度で生成する酢酸を除去しながら反応させると、脱水反応が促進される。反応溶剤は、定法で用いられる溶剤であれば特に限定されないが、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系溶剤や、ジエチルエーテル等のエーテル系溶剤、

ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤が好適に使用できる。なお、カルボキシル基の一部が酸無水物化せず、重合体中に残存する場合、酸無水物基の生成量が少なくなるとい点では好ましくないが、後述する複合体生成に支障がない程度のカルボキシル基量であれば特に問題はない。

【0041】有機重合体1では、カルボキシル系ユニット(I)とアミド系ユニット(II)のうち少ない方のユニットを基準として、70モル%以上がユニット(III)を形成している必要があるが、(メタ)アクリル酸ユニットの比率の高い重合体を酸無水物化反応の出発原料とすれば、重合体中のユニット(III)の割合を高めることができる。従って、最も好ましいのは、メタクリル酸あるいはアクリル酸の単独重合体または両者の共重合体を用いて、酸無水物化およびアミド化を行う方法である。

【0042】(メタ)アクリル酸と共重合可能な「その他のモノマー」を用いて、(メタ)アクリル酸との共重合体を得ても良い。「その他のモノマー」としては、

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル等のエチレン性不飽和カルボン酸の炭素数3~8個のアルキルエステル；(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルまたはその塩またはその四級化物等の窒素原子含有モノマー；(メタ)アクリルアミド；(メタ)アクリロニトリル；ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸-3-スルホプロピル、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基含有モノマー、およびこれらの塩等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。これらその他のモノマーの共重合比は、ユニット(III)の分布状態を均一にするために、20モル%以下に抑えることが好ましい。

【0043】なお、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、クロトン酸等の(メタ)アクリル酸以外のエチレン性不飽和カルボン酸を、カルボキシル基含有モノマーとして(メタ)アクリル酸に変えてまたは併用することが可能である。もちろん無水マレイン酸をこれらのカルボキシル基含有モノマーと共に用いて、ユニット(III)とユニット(IV)の両方を持つ有機重合体を合成することも、本発明の目的に合致しており、好ましい。

【0044】カルボキシル系ユニット(I)において、XがHであるカルボキシル基でない重合体は、上記方法によって酸無水物基を開環付加反応させた後に、生成したカルボキシル基のHとイオン交換反応を行うことにより得ることができる。すなわち、開環付加後の生成物と、Xに相当する金属の水酸化物、酸化物、炭酸塩等の弱酸塩を、例えば水溶液中で接触させるなどの公知の方

法で接触させれば、イオン交換反応が起こる。このイオン交換反応は、有機重合体 2 のユニット (IV) の Y が H ではない重合体を得る場合にも利用可能である。

【0045】有機重合体 2 は、酸無水物基含有単量体、例えば、無水マレイン酸を用いて得ることができる。まず、無水マレイン酸等の酸無水物基含有単量体を公知の方法で重合する。次いで、得られた重合体中の酸無水物基を、アンモニア、アミン等のアミド化剤を用いて公知の条件で開環付加させることにより、前記ユニット (I V) を有する本発明の有機重合体 2 を得ることができる。あるいは、無水マレイン酸の酸無水物基を、アミド化剤で予め開環付加させてから重合に用いることも可能である。

【0046】本発明の有機重合体 2 では、ユニット (I V) は、重合体を構成する全ユニット中、28 モル%以上を占めていることが必要なので、アミド化剤を反応させる前の重合体中、無水マレイン酸ユニットは 28 モル%以上必要である。このとき無水マレイン酸と共重合可能な他のモノマーを用いて重合体を形成しても良い。無水マレイン酸を用いた重合体は、無水マレイン酸ユニットがユニット (IV) そのものとなるので、すなわち、無水マレイン酸ユニットが隣接していなくてもユニット (I V) が確実に形成されるので、重合体中の無水マレイン酸ユニットが 28 モル%以上であれば、前記した「その他のモノマー」を併用することにより得られるランダム共重合体であっても、無機化合物との複合体を形成することができる。

【0047】しかし、無水マレイン酸ユニットが 28 モル%以上 60 モル%未満の場合、ユニット (IV) を均一に分布させて無機複合体との結合力をより一層強固にするために、交互共重合体とすることが好ましい。交互共重合体は、無水マレイン酸と電子供与性モノマーをラジカル重合することにより得られる。電子供与性モノマーとは、モノマーの固有値である e 値が負のモノマーであり、例えば、アリルアルコール等のアリルモノマー類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテルモノマー類、 p -ジオキセン等の環状エーテルモノマー類、酢酸ビニル等のビニルエステルモノマー類、プロピレン等の α -オレフィン類等が挙げられる。中でも、交互共重合体の形成のし易さおよび複合体の結合強度の点から、ビニルエーテルモノマー類が好ましく用いられる。

【0048】なお、前記した (メタ) アクリル酸系重合体や、上記無水マレイン酸系重合体をラジカル重合で得るときは、過酸化物、アゾ系開始剤、レドックス系開始剤等の公知の開始剤を使用して、公知の方法で重合すればよい。

【0049】これまで述べた有機重合体 1 および 2 (以下、両者を併せて、単に「有機重合体」という。) は、特に、無機化合物と強固に結合し、特に無機化合物が結

晶層となっている場合は一層強固に結合するため、有機重合体と無機化合物の複合体を形成することができる。

【0050】用いることができる無機化合物としては、特に限定されないが、金属酸化物、金属水酸化物、金属の無機酸塩、金属硫化物等が挙げられる。具体的には、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、二酸化ケイ素、三酸化アンチモン等の金属酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸ストロンチウム、これらの塩の複塩等の金属無機酸塩、硫化鉄、硫化カドミウム、硫化亜鉛等の金属硫化物等が挙げられる。

【0051】上記無機化合物は、有機重合体の種類や分子量等の物性に応じて、強固な複合体を得ることができるように適宜選択して使用する。2 種以上の無機化合物を混合して使用しても良いが、単一の無機化合物を選択すると複合化した後の結晶系を均一にすることができ、複合体の結合強度を一層強固にすることができる。

【0052】複合体の製造方法は、本発明の有機重合体存在下で無機化合物を析出させる方法、有機重合体と無機化合物を単に混合する方法等、複合体の用途、特性、性能等に応じて、適宜採用できる。

【0053】有機重合体存在下で無機化合物を析出させる方法では、有機重合体と、無機化合物または無機化合物を生成し得る化合物とを溶液状態とし、次いで、この溶液を、溶液から無機化合物が析出してくるような条件の状態に置くことによって、有機重合体と無機化合物とが複合化された複合体を析出させることができる。なお、ここで、「無機化合物を生成し得る化合物」とは、中和反応等の化学反応によって溶液中で所望の無機化合物を生成することができる化合物であり、例えば、炭酸カルシウムを生成することができる塩化カルシウムと炭酸ナトリウムのような化合物のことである。無機化合物を生成し得る化合物が反応した結果、無機化合物が析出することにより複合体が形成される。

【0054】複合体を析出させる、すなわち無機化合物を析出させる他の手段として、系に貧溶媒を添加させたり、加水分解性化合物 (四塩化珪素等) を用いて水中で加水分解させて無機化合物を析出させる手段等も採用可能である。また、析出させるときに、系に界面活性剤を添加することにより、無機物の結晶系や形状をコントロールすることが可能である。界面活性剤としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系および両性界面活性剤のいずれも使用可能である。界面活性剤の量は、特に限定されないが、臨界ミセル濃度以上用いることが好ましい。

【0055】有機重合体と無機化合物を溶液状態にする際に用いられる溶媒としては、例えば、水； N -メチル

10

20

30

40

50

ピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド；ジメチルスルフォキシド；エチレングリコール等のグリコール類；メタノール等のアルコール類；ベンゼン等の芳香族系溶媒；アセトン等のケトン類等が挙げられる。

【0056】また、有機重合体と無機化合物を混合して複合体を製造する方法では、有機重合体が無機化合物同士を接着する接着剤のように働いて、両者が強固に結合した複合体が得られる。この方法においても、上記溶媒の存在下で混合することが、均一な複合体形成のため好ましい。なおこの方法では、無機化合物は、溶媒に溶解していても、溶解しなくてもどちらでも複合体が形成される。溶媒は、濾過等の前処理や、乾燥によって除去することができる。溶媒に溶解しない場合、混合される無機化合物の大きさは特に限定されないが、均一な複合体を形成するためには1mm以下の小さなものとするのが好ましい。0.1mm以下の無機化合物の使用が、さらに好ましい。

【0057】上記いずれの方法においても、有機重合体と無機化合物の比は、特に限定されないが、形成される複合体中の有機重合体の質量として、50質量%以下とすることが好ましい。重合体が多すぎると、複合体としての特性が発揮されないことがあるからである。より好ましくは30質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下である。

【0058】また、有機重合体のユニット(III)および／またはユニット(IV)の量が多ければ多いほど、無機化合物と強固に結合するので、ユニット(III)および／またはユニット(IV)の多い有機重合体の方が、強固な複合体形成には有利である。

【0059】本発明の有機重合体は、無機化合物に強く吸着するので、スケール防止剤、防錆剤等の水処理剤や、分散剤等として、さらには、無機化合物同士、あるいは無機化合物と有機物との接着に利用することができる。また、工業的に具体的な用途としては、無機物と熱硬化性樹脂(含不飽和モノマー)からなるレジンコンクリートやその他の各種成形材料、プリント基板等にも応用可能であり、特定のフィラーと樹脂からなる難燃性組成物としたり、磁気テープ等に適用できるバインダーや接着剤用カップリング剤等としても利用することができる。

【0060】本発明の有機重合体は、少量で、無機化合物と強固に一体化された複合体を形成することができる。カルボニルとアミドの水素結合が存在するため、無機化合物の結晶が生成する際に結晶系をコントロールすることができ、無機化合物の結晶層の電気的性質、光学的性質、機械的性質を変えた特殊な有機-無機複合体を得ることも可能である。この複合体は、無機化合物が単独で(有機重合体と結合せずに)結晶層を構成したときに比べ、特に、機械的強度が大きく、利用価値が高い。

【0061】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0062】実施例1(交互共重合体の合成)

ポリアクリル酸(Mw:450,000)2.16gを100mlのメタノールに溶解し、室温でトリ-n-ブチルアミン5.56gを攪拌下混合し、さらに12時間攪拌した。その後、エバポレーターを用い、50℃、減圧条件下で、メタノールを除去した後、200mlのジクロロメタンに溶解した。この溶液に30℃で環状窒化塩化リン三量体5.21gを攪拌下混合し、12時間攪拌した。引き続きこの溶液にジエチルエーテル200mlを加えて、固体を析出させた。濾過により固体を分離し、少量のジクロロメタンで洗浄後乾燥した。1.6gのポリアクリル酸無水物が得られた。IRで、下記の通り、酸無水物基の生成を確認した。

IR(in KBr):1804cm⁻¹(C=O)、1760cm⁻¹(C=O)、1030cm⁻¹(C-O-O-CO)

【0063】t-ブチルアミン8.78gに室温で上記ポリアクリル酸無水物0.64gを加え、12時間攪拌した。エバポレーターで蒸発乾固させた後、10gの水に溶解した。この溶液に濃塩酸を滴下し、pH2~3にした。析出した固体を濾別し、ジエチルエーテルで洗浄した。元素分析、¹H-NMR分析結果は以下の通りである。また、¹H-NMRチャートを図1に示した。アクリル酸ユニットとN-t-ブチルアクリルアミドユニットが交互に並んでいる重合体Aが得られた。

元素分析:(C₁₀H₁₇N₁O₃)

計算値:C60.28モル%、N7.03モル%、H8.60モル%

測定値:C60.52モル%、N7.12モル%、H7.82モル%

¹H-NMR(DMSO-d₆):12.00ppm(COOH)、6.9ppm(CONH)、1.17ppm(CH₃)

図1の積分値から-COOHと-CONHの比率は1.00:0.88であることがわかった。また、この反応条件では、重合体A中のアミド系ユニットは、100モル%の割合でユニット(III)を形成していると考えられる。

【0064】実施例2(交互共重合体の合成)

実施例1においてt-ブチルアミンに代えて、n-ブチルアミンを使用した以外は同様の操作を行い、アクリル酸ユニットとN-n-ブチルアクリルアミドユニットが交互に並んでいる重合体Bを得た。元素分析、¹H-NMR分析結果は以下の通りである。また、¹H-NMRチャートを図2に示した。

元素分析:(C₁₀H₁₇NO₃·H₂O)

50 計算値:C55.28モル%、N6.45モル%、H

8.81モル%

測定値: C 55.18モル%, N 6.88モル%, H 8.53モル%

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): 12.80 ppm (COOH), 7.6 ppm (CONH), 1.27 ppm (CH_3)

図2の積分値から、 $-\text{COOH}$ と $-\text{CONH}$ の比率は1.00:0.90であった。また、この反応条件では、重合体B中のアミド系ユニットは100モル%の割合でユニット(III)を形成していると考えられる。

【0065】実施例3 (Na塩の製造方法)

実施例1で得られた重合体Aの0.056gを10mlのメタノールに溶解し、水500mlに0.024gの炭酸水素ナトリウムを溶解した水溶液を、室温で攪拌しながら添加した。1時間攪拌した後、水を減圧除去した。得られた固体を20mlのジエチルエーテルで洗浄し、乾燥後、0.047gの重合体Aのナトリウム塩を得た。この重合体Aのナトリウム塩の ^{13}C CP/MAS NMRによる分析結果を以下に示す。

^{13}C CP/MAS NMR: 184.4 ppm (COO^-), 177.0 ppm (C=O), 51.7 ppm (CH_2), 43.8 ppm (CH), 29.7 ppm (CH_3)

【0066】実施例4 (Na塩の製造)

実施例3において、重合体Aに代えて実施例2で得られた重合体Bを用いた以外は同様の方法で、重合体Bのナトリウム塩を得た。この重合体Bのナトリウム塩の ^{13}C CP/MAS NMRによる分析結果を以下に示す。

^{13}C CP/MAS NMR: 184.6 ppm (COO^-), 178.2 ppm (C=O), 41.3, 32.7 ppm (CH_2), 21.4 ppm (CH), 13.9 ppm (CH_3)

【0067】実施例5 (Ca塩の製造)

実施例1で得られた重合体Aの0.02gを40mlのメタノールに溶解し、水10mlに0.009gの酢酸カルシウム1水塩を溶解した水溶液に室温で攪拌しながら添加した。1時間攪拌した後、水を減圧除去した。得られた固体を20mlのジエチルエーテルで洗浄後乾燥した。重合体Aのカルシウム塩を得た。この重合体Aのカルシウム塩の ^{13}C CP/MAS NMRによる分析結果を以下に示す。

^{13}C CP/MAS NMR: 183.6 ppm (COO^-), 177.7 (C=O), 51.0 ppm (C

H_2), 44.5 ppm (CH), 29.0 ppm (CH_3)

【0068】実施例6 (重合体Aと炭酸カルシウムとの複合体の製造)

0.75gの塩化カルシウムを溶解した40mlの水溶液に、実施例3で得られた重合体Aのナトリウム塩を0.0221g溶解させた。この溶液に、0.96gの炭酸アンモニウムを溶解した水溶液20mlを徐々に添加した。得られた炭酸カルシウムと重合体Aの複合体を濾別して、水洗後、メタノールに分散させた。再度、炭酸カルシウムと重合体Aの複合体を濾別して、メタノールで洗浄後乾燥させ、重合体Aと炭酸カルシウムとの複合体を得た。

【0069】得られた炭酸カルシウムをKBrの錠剤とし、IR測定により炭酸カルシウムの結晶系を同定した。炭酸カルシウムと重合体Aとの複合体となっているかどうかは、 ^{13}C CP/MAS NMRにより、ポリマー由来の配位状態のカルボキシレート ($-\text{COO}^-$) が検出されるかどうかを確認した。結果を図3、表1に示す。図3に示したように、185 ppmに $-\text{COO}^-$ のピークがあり、水洗でもとれないような強固な結合力を持つ複合体が形成されたことが確認された。

【0070】実施例7 (重合体Bと炭酸カルシウムとの複合体の製造)

実施例6において重合体Aのナトリウム塩を用いた代わりに、実施例4で得られた重合体Bのナトリウム塩を用いた以外は同様の方法で、重合体Bと炭酸カルシウムとの複合体を得た。結果を図4、表1に示す。図4においても、185 ppmに $-\text{COO}^-$ のシグナルがあり、強固な結合力を持つ複合体が形成されたことが確認された。

【0071】比較例1 (重合体と炭酸カルシウムとの複合体の製造)

実施例6において、重合体として、実施例1で原料として用いたポリアクリル酸のナトリウム塩0.0188gを用いた以外は同様の方法で、炭酸カルシウムとポリアクリル酸との複合体生成を試みた。しかし、 ^{13}C CP/MAS NMRでは、配位状態のカルボキシレートは検出されず、逆に、カルボン酸状態を示す182 ppmのシグナルが検出されたことから、複合体が生成していないことがわかった。分析結果を図5、表1に示す。

【0072】

【表1】

		複合体生成の有無	炭酸カルシウムの結晶系	
			calcite(%)	vaterite(%)
実施例6	アクリル酸とN- γ -ブチルアクリルアミドとの交互共重合体のナトリウム塩	生成	5	95
実施例7	アクリル酸とN- η -ブチルアクリルアミドとの交互共重合体のナトリウム塩	生成	19	81
比較例1	ポリアクリル酸ナトリウム	生成せず	14	86

【0073】実施例8（無水マレイン酸系重合体の合成およびモノアミド化）

反応容器に無水マレイン酸230g、エチルビニルエーテル287g、ジイソブチルケトン900gを仕込み、攪拌しながら、55℃に加温した。次いで、重合開始剤である2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.45gを含むジイソブチルケトン溶液80mlのうちの10mlを反応容器に加えて、重合を開始した。その後、1時間おきに残りの開始剤溶液を10mlずつ添加した。添加終了後、2時間攪拌した後、冷水で室温まで冷却した。

【0074】得られたエチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体スラリーを減圧ろ過した後、真空乾燥機で24時間乾燥し、450gの白色粉末を得た。次いで、副生成物（エチルビニルエーテルホモポリマー）を除去するために、トルエンで数回洗浄し、真空乾燥機で12時間乾燥し、380gの白色粉末を得た。IR分析の結果、下記の通り、酸無水物基の残存が確認できた。IR（in KBr）：1850cm⁻¹（C=O）、1790cm⁻¹（C=O）、1050cm⁻¹（CO-O-CO）

【0075】なお、上記エチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体を水酸化ナトリウムで加水分解した後、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で重量平均分子量（Mw）を測定したところ、ポリアクリル酸ナトリウム換算でのMwは108,000であった。

【0076】反応容器にn-ブチルアミン10.97gとアセトン54.85gとを仕込み、この容器へ、エチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体8.51gとアセトン42.55gとを混合したアセトン溶液を、窒素雰囲気下、攪拌しながら20℃以下で30分かけて滴下し、モノアミド化反応を行った。さらに、90分間20℃以下で攪拌を行った。析出した固体を濾別し、アセトンで洗浄した。濾別した固体を減圧乾燥した後、固体5gを水100gに混合した。水中に不溶解分が残っていたので、これを溶解させるために48%水酸化ナトリウム水溶液を加えた。この溶液に、塩酸を滴下しpH3以下とし、析出した固体を濾別し、水で洗浄後、減圧

乾燥を行った。得られた重合体Cの¹H-NMR分析の結果は以下の通りである。また、¹H-NMRチャートを図6に示した。

¹H-NMR（DMSO-d₆）：12.7ppm（COOH）、8.0ppm（CONH）、1.0ppm（CH₂CH₂O：エチル基由来）、0.8ppm（CH₂CH₂CH₂N：n-ブチル基由来）

【0077】図6の積分値から-COOHと-CONHの比率は0.92：1.00であり、-CH₂（n-ブチル基由来：0.8ppm）と-CH₂（エチル基由来：1.0ppm）の比率は1.00：0.87である

ことがわかった。また、この反応条件では、重合体C中には、ユニット（IV）であるマレイン酸n-ブチルモノアミド構造の割合が50%、マレイン酸n-ブチルジアミド構造の割合が2%、エチルビニルエーテル構造の割合が48%となっていた。

【0078】

【発明の効果】本発明の重合体は、カルボキシル系ユニットとアミド系ユニットとが隣接しているユニットが、重合体の構成ユニットの大部分を占めている特殊な重合体である。この性質を利用して、無機化合物と強固に結合した複合体を人工的に形成することができる。この有機-無機複合体は、無機化合物が持つ電気特性・力学的特性等をコントロールすることもできるので、様々な分野への応用展開が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた重合体Aの¹H-NMRチャートである。

【図2】実施例2で得られた重合体Bの¹H-NMRチャートである。

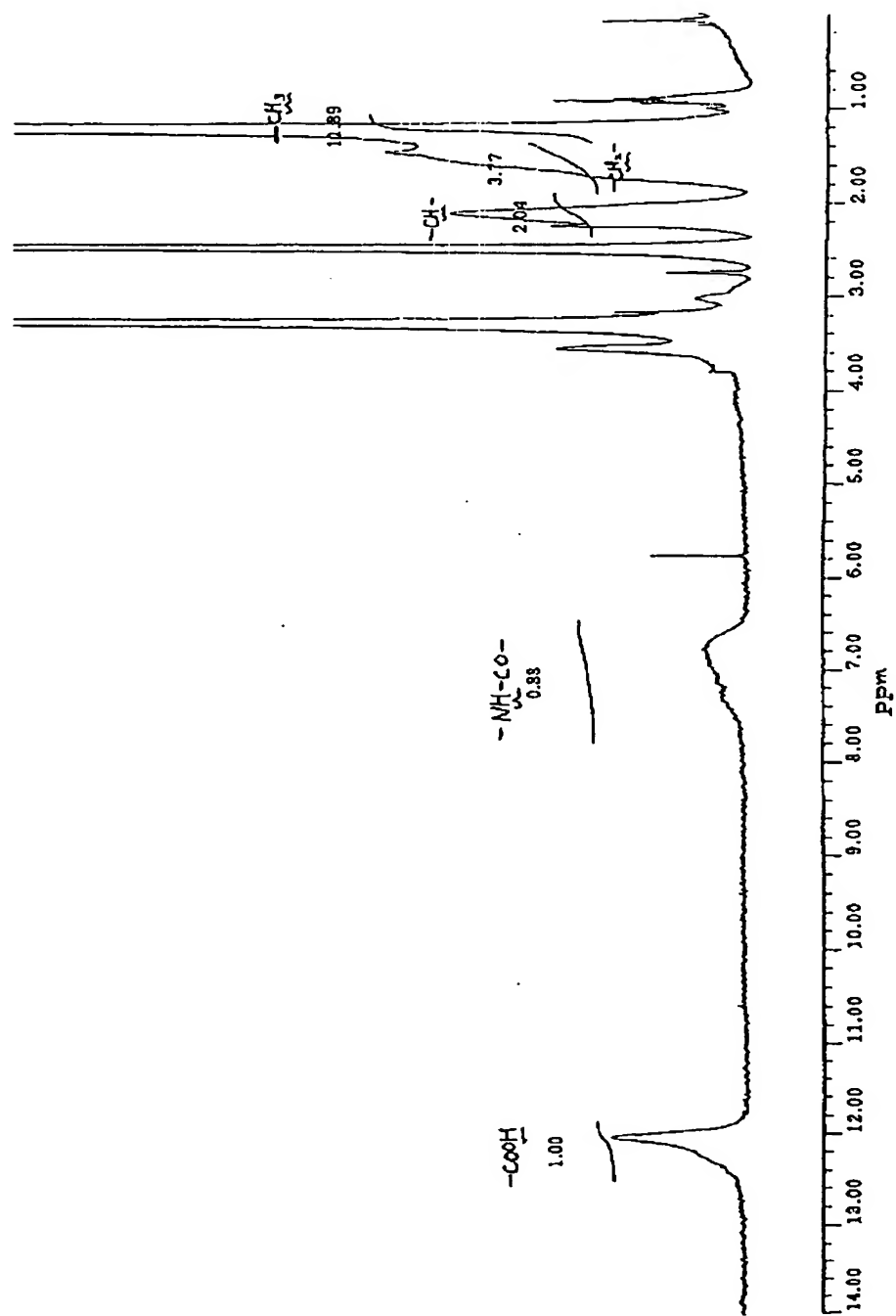
【図3】実施例6で得られた複合体の¹³C CP/MA S NMRチャートである。

【図4】実施例7で得られた複合体の¹³C CP/MA S NMRチャートである。

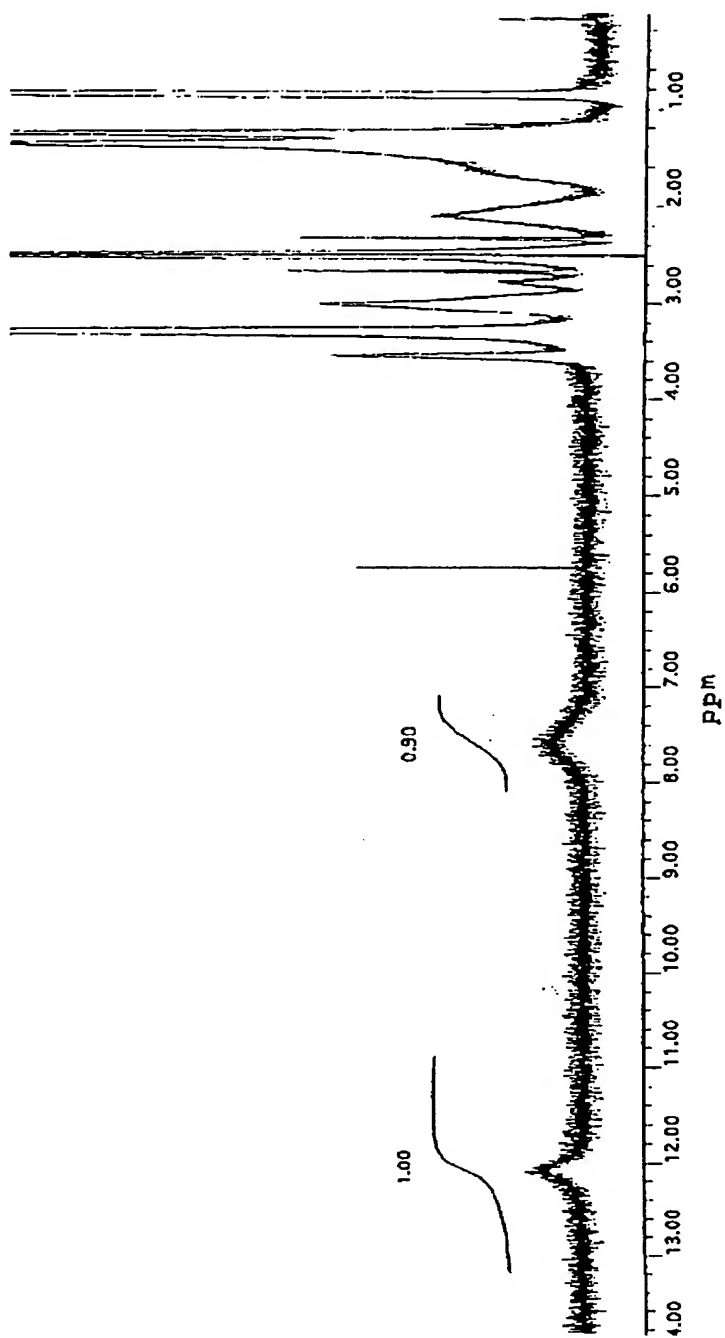
【図5】比較例1で得られた生成物の¹³C CP/MA S NMRチャートである。

【図6】実施例8で得られた重合体Cの¹H-NMRチャートである。

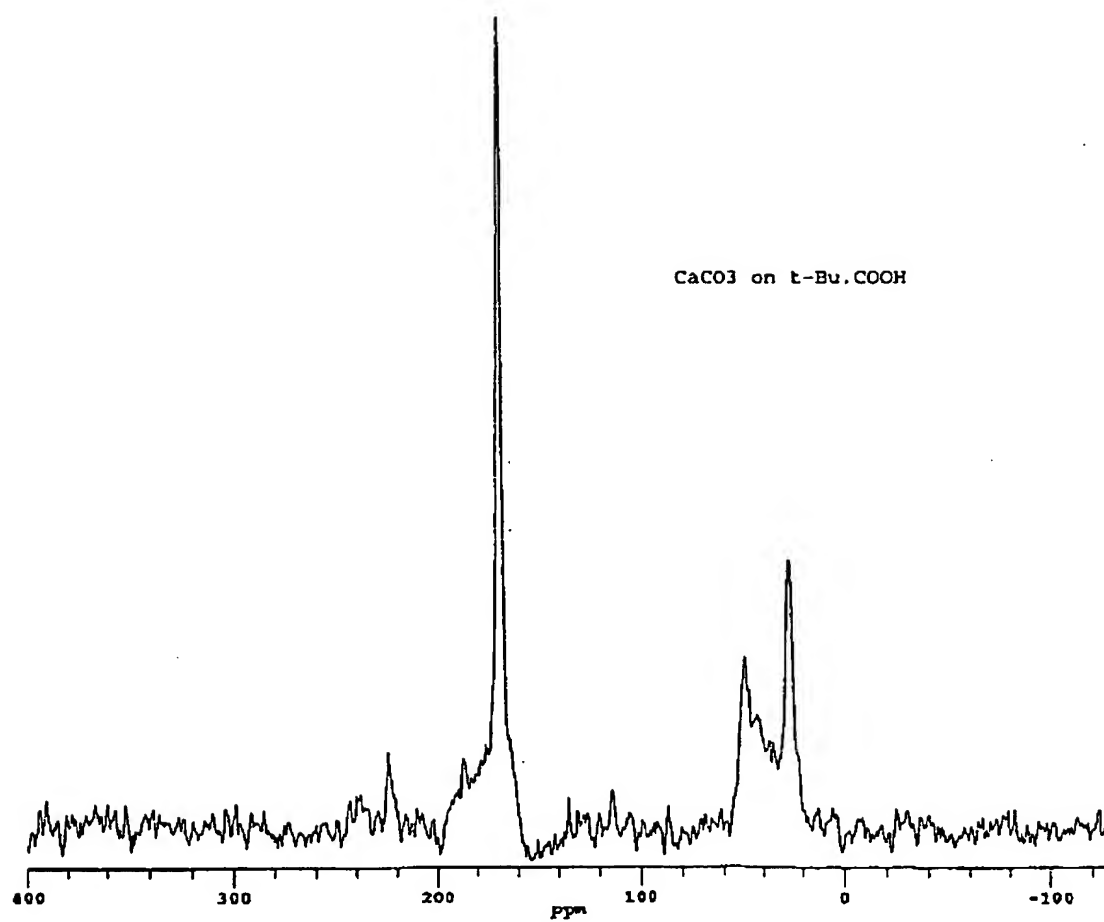
【図 1】



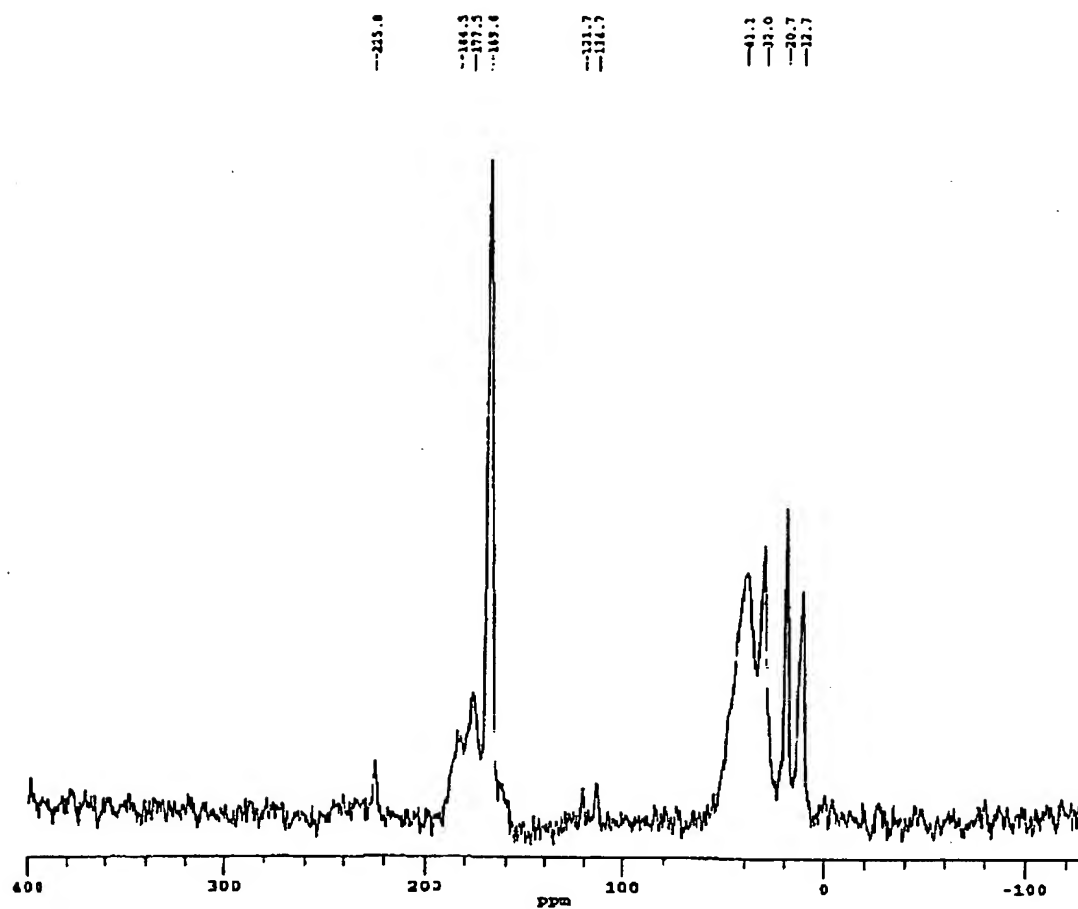
【図 2】



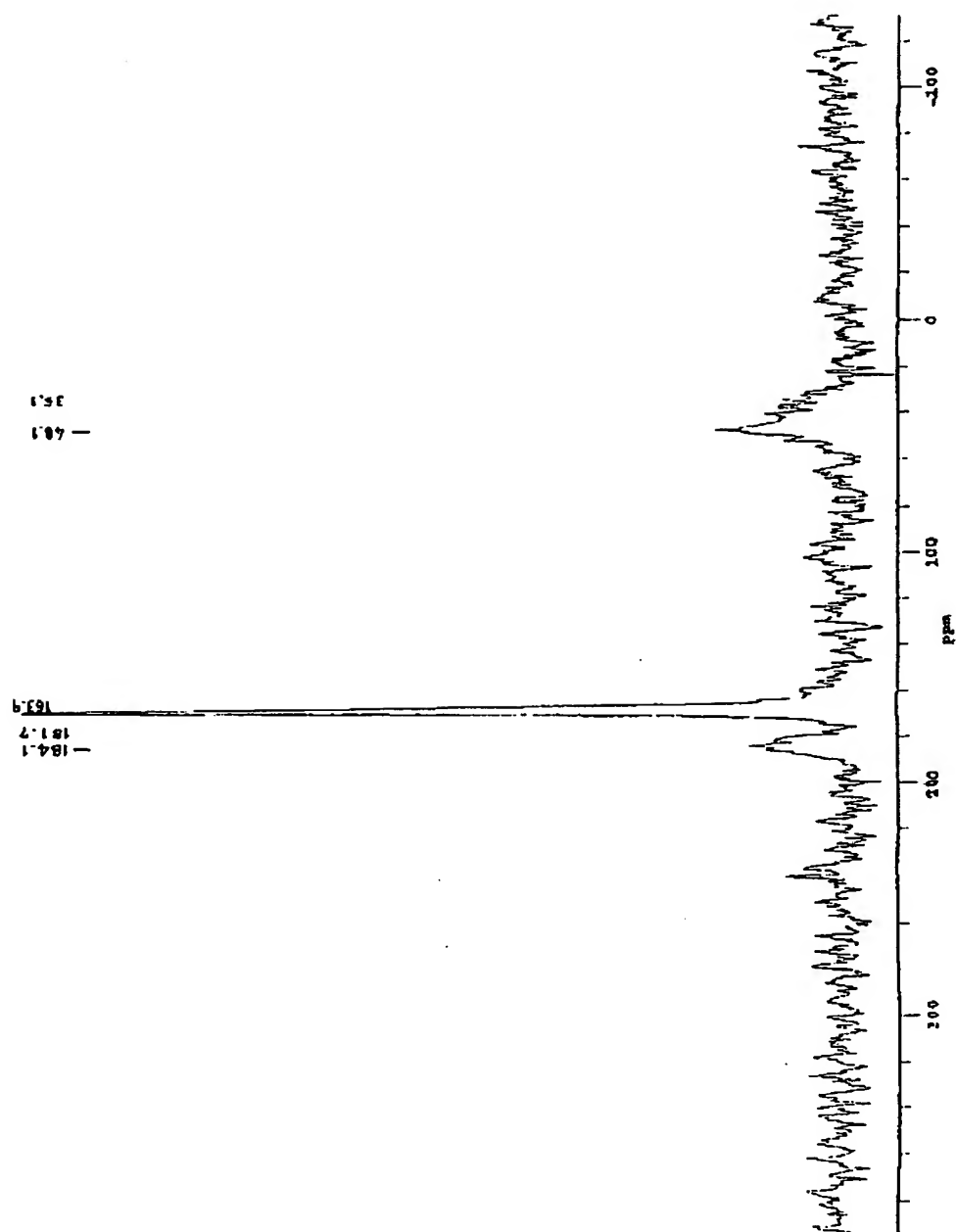
【図3】



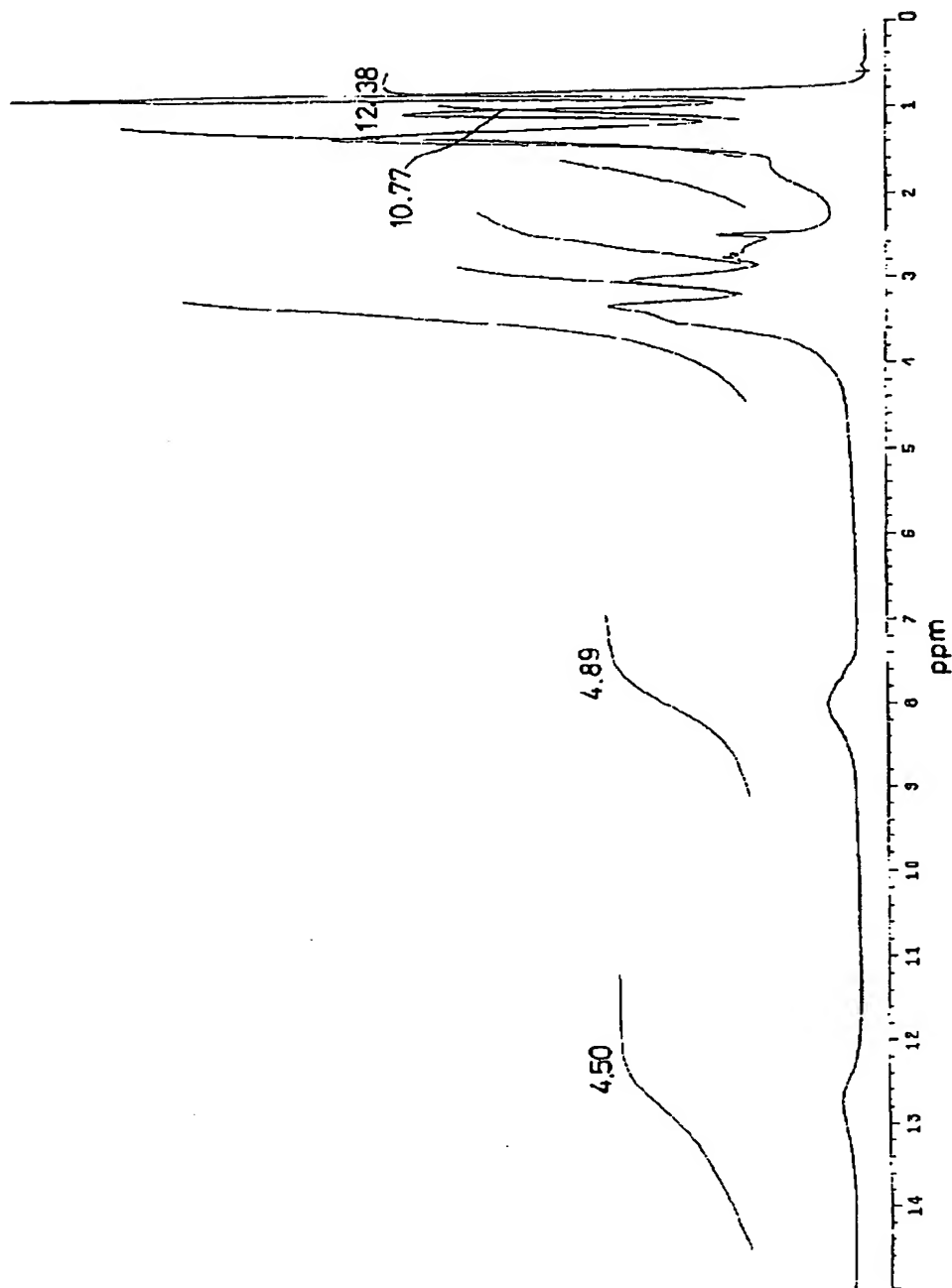
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
C 08 L 35/00

識別記号

F I
C 08 L 35/00

テマコード (参考)